



TITLE:

純物質のガラス状態(融解現象とその周辺,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

関, 集三

CITATION:

関, 集三. 純物質のガラス状態(融解現象とその周辺,基研研究会報告). 物性研究 1973, 19(5): B29-B31

ISSUE DATE:

1973-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88593>

RIGHT:

R.B.Griffiths, Phys. Rev. Letters 24 (1970), 1479.

5) E.Riedel and F.Wegner, Z.Phys. 225 (1969), 195.

6) M.Suzuki, Prog. Theor. Phys. 46 (1971), 1054.

7) M.E.Fisher and P.Pfeuty, Phys. Rev. B6 (1972), 1889.

8) J. de Boer, Physica 14 (1948), 139.

9) L.P.Kadanoff et al. Rev, Mod, Phys. 39 (1967), 395.

純物質のガラス状態

阪大理 関 集 三

純物質の典型的な熱力学的安定平衡状態は固体、液体および気体の三態である。この場合、固体は実は結晶をいみし、液体は等方液体をいみすることはいうまでもない。固体には結晶以外にいわゆる非結晶固体 (amorphous solid) があり、これは一般に熱力学的に準安定平衡か、または非平衡状態にある。また液体には上述の等方性液体の他にいわゆる中間状態としての異方性液体 (又は液晶) がしられている。

本題の「ガラス状態」 (glassy state 又は vitreous state) は非平衡状態にある固体であって物質の集合状態の呼名であり、材料名としての「ガラス」と区別されるとともにまた非晶固体と同義語でないことを先ず注意すべきであろう。

我々はこれまで永年に亘り熱的測定手段を用いて結晶の相転移を研究してきたが、その中で特に相補的なその特長をもっている示差熱分析装置と精度および確度の高い熱容量測定装置の両者を特にガラス状態の研究に適するように改良開発した。これらを用いて、常温において等方性液体、異方性液体、さらには結晶状態のものについて、それぞれそれらの集合状態における分子運動を、急冷法、蒸気凝結法、急激沈澱法、或いは、熱分解法等を利用して凍結させることにより、それらのガラス状態を実現し、それらについてくわしい研究を行った。その結果、従来しばしば誤り記されていた過冷液体とガラス状態の差違を一層明確にするとともに、結晶のガラス状態としての「ガラス性結晶 (Glassy Crystal)」, 液晶のそれに対応する「ガラス性液晶 (glassy liquid crystal)」を発見する

とともに、通常なじみ深い過冷液体より得られるガラス状態をこれらと区別するためガラス性液体とよぶことを提案した。我々が準安定状態としての過冷状態とガラス状態の区別に用いたのは、主として次の三つの規準である：(i) ガラス転移点の存在の確認、(ii) ガラス転移点直下の温度におけるエンタルピー緩和現象の定量的追跡、および(iii) 0 K における残余エントロピー値の定量的決定、である。

研究対象としては通常のガラス板やガラス器具その他を作成するような複雑な特定の物質をさけて、(i) 出来るだけ簡単な分子構造をもち、しかも分子間に特定の強い相互作用のない有機、又は無機化合物、(ii) これまでガラス状態になりにくいと記載され、または多くの研究者の永年にわたる研究によってもガラス転移点の見出されなかった物質、(iii) われわれがこれまでその相転移現象をくわしくしらべてきた柔粘性結晶(plastic crystal)、(iv) これまで全くこのような試みのされなかった異方性液体、および(v) 無機および有機高分子固体でガラス転移点の確認されなかった物質、等を取り上げた。このような対象をえらんだ目的は、ガラス状態の実現が特定の物質に限られたものではなく、適当な凍結法を工夫すれば純物質一般にみとめられる非平衡状態の一つであることを立証せんがためであった。

したがって、これらの研究に際してはいずれの場合もその物質の純度を出来るだけ高めるとともに、その純度を精密な融解過程の追跡を通じて定量的に決定した物質について研究を行った。それらの研究の結果えられた主なものを以下列記する：(i) これまでガラス状態実現困難といわれていたイソペンタン、メタノールおよび水のガラス状態を確認した。特に水についてはこれまで約35年にわたり多数の学者の試みにもかかわらず確認に到らなかったものであり、我々はガラス状態 → 過冷液体 → 等軸氷 → 六方晶氷の過程をもくわしく追跡した。(ii) ペロペンについて、これまでしられた最低温度(55 K)のガラス転移を見出した。(iii) シクロヘキサノールについてのこれまでの研究者の対立意見を解決するとともに結晶のガラス状態を始めて見出し、これにガラス性結晶の命名した。この種のもは他の多くの柔粘性結晶についても見出した。(iv) 特にガラス性結晶において準安定状態から安定平衡状態に移行する際の階層的不可逆過程および可逆過程をくわしく追跡することが出来た。(v) 六方晶氷(軽水および重水)や水和物結晶においてプロトンの緩和的秩序化過程にもとづく平衡状態から準安定平衡を仲介としないで、直接ガラス状態に移行する新しいガラス状態にうつる形式を発見した。特に六方晶氷については1935年来のPaulingとGiauqueの研究の一見相矛盾した結果に対して、新しいデータを与える

ことが出来た。(iv) エタノールはこれまで過冷液体からガラス状態にうつりやすい典型といわれていたが、実は誤りであって特別の急冷法を用いないとガラス性結晶になることを見出し、50年来の誤った記載を訂正した。(vii) 同一物質でもその分子の運動の自由度の凍結法を工夫すれば2種以上のガラス転移点をもちいるはづであるが、我々はエタノールについては2種、サイクロヘキセンについては3種のガラス転移点を始めて見出すことに成功した。このように我々はこれまで安定な平衡状態の結晶における相転移については見出されなかった多くの過渡的現象の熱的研究を行い、ガラス状態が純物質一般のとりうる準安定平衡状態に接近した一つの非平衡状態であることを示した。

Soft core 模型のガラス状態

金沢大・理 樋 渡 保 秋

ここでガラス状態とは次のような状態をいう。つまり粒子の配列にはオーダーがないが、それらの粒子は時間的に非拡散的であるような状態をいう。ガラス状態は、粒子の配列にオーダーがなく、拡散的である液体と、その逆のオーダーがあつて、非拡散的な結晶とのいわば中間的な状態である。さて、このガラス状態は、有機物、無機物を問わず、実験的に多くの物質で確められている。〔そしてこれらのガラス化物質の多くに対して、ガラス転移温度と凝固温度の比 T_g/T_m がおよそ $2/3$ であることが経験的に示されている。この問題に対する理論的アプローチはほとんどなく、興味ある問題の一つであるが、ここでは触れないことにする。〕ところで、ガラス状態は全ての物質に可能なものであろうか¹⁾。ガラス状態を作る方法は色々あるが、よく知られているものに、液体を急冷する方法がある。しかし実験的に、その速度 (cooling rate) に制限があつて、今のところ全ての物質がガラス状態になるかどうか分っていない。高分子や共有結合している物質は比較的ガラス化しやすいが、アルゴン等の不活性気体や単純金属等のように、その構成粒子が丸い形をしたものについては、今までのところガラス化することに成功していない。一体、このような物質はそもそも原理的にガラス化出来ないのだろうか。それとも急冷速度に問題があるだけなのであろうか。(現在の実験技術ではその速度は $\sim 10^8$ K/sec 以下であ